

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS NANOESTRUTURADOS EM MULTICAMADAS DE TiAlN/Mo

Carlos José Macedo Tavares

Provas de Doutoramento em Ciências
Especialização em Física
Braga, 16 de Maio 2002



Portugal

Em memória do meu Pai
Dedicado à Susana e à Inês

AGRADECIMENTOS

O trabalho presente nesta tese é fruto da colaboração com diversas pessoas ligadas quer à Universidade do Minho quer a entidades exteriores. Sem a sua preciosa ajuda este trabalho não resultaria como um todo.

Ao Professor Luís Rebouta, meu orientador científico nesta tese, quero agradecer o seu empenho na estruturação do trabalho de investigação ao nível científico e logístico. Gostaria também de lhe agradecer a oportunidade de ter trabalhado com uma gama tão vasta de ilustres investigadores nacionais e estrangeiros. Adicionalmente, quero-lhe agradecer, e também ao Professor Martin Andritschky, o empreendimento daquilo que hoje se transformou no Laboratório de Filmes Finos do Departamento de Física da Universidade do Minho (Pólo de Azurém), no qual o Dr. Eng.º Adam Zarychta deu uma preciosa ajuda.

Ao Professor Jean-Paul Rivière gostaria de manifestar o meu apreço pela maneira como fui recebido no Laboratório de Metalurgia Física da Universidade de Poitiers, França, e pelos contactos que se revelaram fundamentais para o desenvolvimento científico deste trabalho ao nível da caracterização da difracção por raios-X e microscopia electrónica por transmissão. Em particular, agradeço ao Dr. Philippe Goudeau, Dr. Jérôme Pacaud, Dra. Hilde Garem, Dra. Marie-Françoise Denanot, Dr. Alain Declémy, Dr. Thierry Girardeau pela valiosa colaboração e tempo disponibilizado.

À Dra. Fernanda Guimarães do IMAT, Universidade do Minho, agradeço-lhe o tempo disponibilizado na caracterização das amostras deste estudo pelas microscopias electrónica de varrimento e força atómica. À Professora Estela Pereira da Universidade de Aveiro e Dra. Rosário Soares e do Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro agradeço-lhe pelas experiências de difracção por raios-X em baixos ângulos realizadas. Ao Professor Albano Cavaleiro do Departamento de Eng.^a Mecânica da Universidade de Coimbra agradeço a disponibilização do equipamento de ultramicrodureza. Ao Dr. Zhonghuai Wang e Eng.º K. Pischow da empresa Savcor Coatings Oy, Finlândia, agradeço-lhes imenso por terem colocado à disposição o seu nanodurímetro. Ao Dr. Eduardo Alves e Dr. Nuno Barradas do ITN, Portugal, agradeço-lhes a disponibilização do equipamento de RBS, bem como a valiosa ajuda na interpretação e simulação dos espectros de RBS. Aos Professores Grzegorz Gladyszewski da Universidade de Lublin, Polónia, e Professor Eric Fullerton da IBM, EUA, agradeço a disponibilização de software de cálculo e simulação das intensidades dos padrões de difracção por raios-X. Ao Dr. Filipe Vaz agradeço a valiosa discussão sobre alguns aspectos desta tese. À minha esposa Susana

agradeço a execução gráfica de algumas figuras. À Dra. Elsa Ribeiro e Sr. César Costa agradeço a ajuda na preparação e produção das multicamadas deste estudo.

Gostaria de agradecer adicionalmente a algumas entidades financeiras que viabilizaram este estudo: programa plurianual da FCT/MCT; programas bilaterais luso-francês ICCTI/CNRS nº 7087/1999 e 8856/2000; programa bilateral luso-francês ICCTI/Embaixada de França nº 543 B3/2001; Fundação Calouste Gulbenkian pelos subsídios de deslocação ao estrangeiro no âmbito de congressos científicos.

Por fim, agradeço à minha esposa e filha pelo tempo que lhes privei.

SÍMBOLOS UTILIZADOS

a	parâmetro de rede	r_d	raio curvatura após a deposição
a_j	distribuição da espessura das camadas	R	factor de ajuste dos espectros
A	área	R_j	distância entre vizinhos
$A_j(q)$	amplitude de difusão atômica	$R_{j,j+1}$	reflectividade numa interface
b	módulo vector Burger	R_a	rugosidade média
B	coeficiente de Debye-Waller	$[S]$	factor perda de energia
c	velocidade da Luz	t	espessura
C	complacência	t_f	espessura do substrato
d	distância interplanar	t_s	espessura do filme
d_{int}	distância de interdifusão	T	temperatura
D_g	diâmetro do grão cristalino	$T_j(q)$	amplitude de difusão electrónica
$DW(\theta)$	factor de Debye-Waller em XRD	v	velocidade
E	módulo de Young	V	Volume
E_0	profundidade da banda de condução	x	posição
E_j	módulo campo eléctrico incidente	z_i	cota
E_j^R	módulo campo eléctrico reflectido	Z	número atómico
ΔE_{in}	perda de energia à entrada	α	coeficiente de expansão térmica
ΔE_{out}	perda de energia à saída	β	semi-ângulo colector da lente
f	factor de dispersão atómico	χ_κ	sinal EXAFS filtrado
$f_j(\pi, k)$	desfasamento	δ	resolução
Δf^*	correção de f real	δE	intervalo em energia
$\Delta f''$	correção de f imaginária	δx	espessura da região superficial
$F(q)$	factor de estrutura atómico	ε_L	medida de esforço longitudinal
F_N	força normal	ε_{LAT}	medida de esforço lateral
F_T	força tangencial	$[\varepsilon]$	secção eficaz de paragem
g_j	fracção de massa	$\varphi(k)$	desfasamento
G	módulo de cisalhamento	γ	deformação de cisalhamento
\hbar	constante de Planck	Γ	parâmetro de simulação em EXAFS
h_0	profundidade de indentação plástica	η	parâmetro de simulação em EXAFS
h_c	profundidade de indentação de contacto	κ	módulo vector de onda
h_{max}	profundidade de indentação máxima	$\kappa_\chi(\kappa)$	função teórica EXAFS
H	dureza	λ	comprimento de onda
H_i	altura de um espectro de RBS	Λ	período de modulação
H_0	dureza derivada da regra de misturas	Λ_c	período de modulação crítico
I_{calc}	intensidade calculada	μ	coeficiente de absorção
I_{exp}	intensidade experimental	ν	razão de Poisson
$I(q)$	intensidade total difractada	θ	posição angular
k	módulo vector de onda	θ_c	ângulo crítico
K	constante de impingimento	ρ	densidade volúmica
K_g	número de grãos	$\rho(r)$	densidade electrónica
K_i	factor cinemático do elemento i	σ	tensão residual, tensão de deformação
L	comprimento	σ_A, σ_B	incerteza no número de planos atômicos
L_c	carga crítica	σ_c	flutuação continua na interface
m, M	massa	σ_E	resolução em energia do sistema
mc	monocamadas	σ_i	meia largura da interface
n	ordem de difracção	σ_j	factor de Debye-Waller em EXAFS
n_r	índice de refracção	σ_{RBS}	rugosidade rms extraída por RBS
N	número de planos atômicos (mc)	σ_t	limite teórico da tensão de deformação
P	carga aplicada	σ_{rms}	rugosidade rms
$P(z)$	perfil da rugosidade interfacial	$\sigma(\theta)$	secção eficaz de dispersão média
q, Q	módulo do vector de difracção	τ	tensão de cisalhamento
q_e	carga do electrão	Ω	ângulo sólido de dispersão
Q_D	contagem de partículas	Ψ	desorientação angular relativa à normal
r	razão entre espessuras de Mo e TiAlN		
r_a	raio curvatura antes da deposição		

ABSTRACT

Multilayers have been an object of growing interest over the past years. As suggested by Koehler in 1970, a strengthening effect can be obtained by using alternate layers of materials with high and low elastic constants. Several examples of this effect have been reported where multilayers revealed hardness values higher than those calculated by the rule-of-mixtures. This behaviour requires a nanometer-scale multilayer periodicity below a certain value in order to reduce dislocation motion across layer interface. Below this critical period, in most cases the hardness decreases as the period decreases. The multiple interfaces have an important role on this behaviour, working as stress relaxation areas and preventing crack propagation, influencing the mechanical properties of the system. The interfaces depend strongly on the nucleation and growth mechanisms of each layer on the previous one, and on their physical and chemical interaction. Understanding the origin of these effects requires knowledge of the interface structure, where the interfacial roughness is of prime importance.

For specific engineering applications, there is an important need of modelling in order to find the optimum conditions for the individual components of the bilayer, which is not straightforward. Deposition parameters such as working and reactive gas partial pressure, ion current density and relative thickness of the multilayer material constituents, to name just a few, are crucial for the overall performance. Hence the design aspects of the coating architecture in the initial stage of development require systematic experimental investigations and are extremely time consuming, which is only surpassed by the relative ease of the subsequent reproducibility.

Nanocomposite $\text{Ti}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}/\text{Mo}$ multilayers were produced by reactive magnetron sputtering with modulation periods between 1.4 and 20 nm. By growing these coatings with bilayer thickness in the nanometer range the mechanical properties are ameliorated and therefore become attractive for tribological applications. The non-isostructural system that is studied in this work comprises nitride/metal alternate layers, where the nitride ($\text{Ti}_{0.4}\text{Al}_{0.6}\text{N}$ - fcc) accounts for the high hardness while the metal (Mo - bcc) provides a soft and ductile layer.

Generally, when combining two different materials in a multilayer the net hardness is substantially greater than both constituents and the corresponding rule of mixtures value. Hall-Petch strengthening and dislocation blocking at interfaces are models that have been adapted to a great extent in order to explain this feature, depending on the structure and type of materials that combine the multilayer.

In order to investigate the effect of the deposition parameters and layer thickness on the interface structure and roughness parameters of the films, different characterisation techniques were used. Hence, combined X-ray diffraction (XRD) and Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) measurements were performed on these multilayer thin films in order to study their structural parameters with the aid of modelling. Low-angle and high-angle XRD provided us information regarding the modulation periodicity, layer thickness ratio and interfacial structural disorder, while RBS was used to study the composition profile and average interlayer roughness as a function of the number of bilayers and of the multilayer period. Furthermore, the misorientation of the textured grains was probed through XRD asymmetric experiments, while the Extended X-Rays Absorption and Fine Structure (EXAFS) analysis yielded the atomic coordination and composition of the nitride layer. Atomic Force Microscopy (AFM) analysis provided the surface roughness as a function of the lateral length scale and an estimation of the columnar grain size.

Cross-sectional High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) was also used to investigate the interfacial roughness of the multilayers and to derive the layer-by-layer crystalline texture growth. Atomic scale information on the structure of both the layers and the interfaces can be obtained as well as general features like columnar growth, grain size and orientation and grain boundaries. The diffusion between adjacent layers and waviness of the interfaces are also readily monitored and compared with the structural data available from the X-ray diffraction experiments.

INTRODUÇÃO

As multicamadas têm sido objecto de um interesse tecnológico crescente nos últimos anos. Como foi sugerido por Koehler em 1970 [1], um efeito endurecedor pode-se fazer sentir usando camadas alternadas de materiais A e B (ver fig. 1) com constantes elásticas distintas. Diversos exemplos deste efeito foram relatados onde as multicamadas revelaram valores da dureza superiores do que aqueles calculados pela regra de misturas [2]. Este comportamento requer um período de modulação à escala nanométrica a fim reduzir o movimento das deslocações através das interfaces. Abaixo deste período crítico, e na maioria dos casos, a dureza sofre um decréscimo à medida que o período tende para zero [3]. As múltiplas interfaces têm um papel importante neste comportamento, ao trabalharem como zonas de relaxamento de tensões e prevenindo a propagação de fissuras, tendo como consequência directa o melhoramento das propriedades mecânicas do revestimento.

Dado que algumas propriedades mais vincadas das multicamadas resultam da relativa proximidade dos materiais que a constituem, não é de estranhar que estas propriedades sejam frequentemente sensíveis à natureza das interfaces entre camadas adjacentes. As interfaces dependem fortemente dos mecanismos do nucleação e do crescimento de cada camada na precedente, bem como da sua interacção física e química. Para se compreender a origem destes efeitos é necessário tomar conhecimento da estrutura da interface, onde a rugosidade interfacial é de extrema importância.

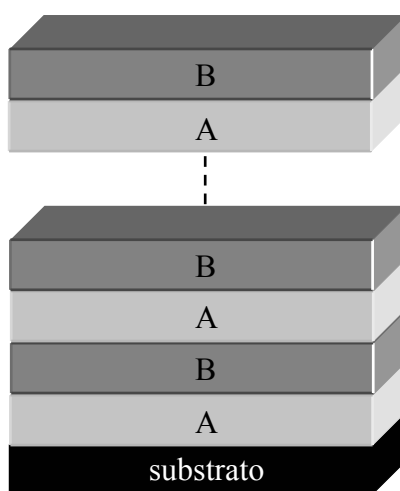


fig. 1 - Esquema de uma multicamada de materiais A e B.

As aplicações tecnológicas das multicamadas alargam-se aos campos da óptica, electromagnetismo e revestimentos protectores. A presença característica de uma periodicidade adicional pode originar novas propriedades físicas ou modificar as existentes (mecânicas, magnéticas, de transporte, supercondutividade, etc.), passíveis de serem incorporadas em aplicações tecnológicas. Deste modo, escolhendo adequadamente a espessura das camadas, o seu número e os materiais que as compõem, produzem-se multicamadas para diversas aplicações; como por exemplo: dentro da óptica, há quem empregue estas estruturas nos espelhos de raios-X [4] e dispositivos polarizadores para neutrões [5,6]; em supercondutores de elevada densidade de corrente crítica [7]; para aplicações magnéticas, as multicamadas podem ser óptimos sensores magnéticos e dispositivos para leitura e armazenamento de dados [8], bem como em cabeças de leitura magneto-resistiva [9] e dispositivos para gravação magneto-óptica [10]; podem também ser empregues como revestimentos decorativos em fechaduras e respectivos espelhos, torneiras, brindes, etc [11].

Para aplicações específicas na engenharia de materiais existe a necessidade de testar modelos de modo a optimizarem-se as condições de crescimento dos materiais constituintes da multicamada, o que não é nada simples. Parâmetros de deposição como as pressões parciais dos gases reactivos e de trabalho, temperatura de deposição, densidades de corrente iónica, período de modulação e espessura relativa da cada uma das camadas, para referir alguns, são cruciais para o desempenho final. Daí que a arquitectura inicial do revestimento requer uma investigação experimental sistemática e demorada, sendo ultrapassada pela relativa facilidade da subsequente reprodutibilidade.

As multicamadas de $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}/\text{Mo}$ nanoestruturadas foram produzidas por pulverização catódica reactiva em magnetrão, com períodos de modulação entre 1,4 e 20 nm. Ao produzirem-se estas estruturas com períodos de modulação à escala nanométrica consegue-se um melhoramento nas propriedades mecânicas dos revestimentos, tornando-os atractivos para aplicações tribológicas [12-19]. O sistema estudado nesta tese é não-isoestructural, i.e. os materiais constituintes da multicamada têm sistemas cristalinos e de escorregamento diferentes, e é constituído pela repetição de bicamadas nitreto/metalo. O nitreto, $\text{Ti}_{0,4}\text{Al}_{0,6}\text{N}$, é um material de estrutura cúbica de faces centradas tipo NaCl B1 e razoavelmente duro (~30 GPa), enquanto que o metal, Mo, tem uma estrutura de corpo centrado com características dúcteis, providenciando assim uma camada macia. Esta combinação de um material duro com um macio é que vai resultar num processo sinérgico onde as propriedades mecânicas evidenciam-se pela positiva ao contemplarem um endurecimento anómalo para determinadas condições de deposição.

Normalmente, quando se combinam dois materiais distintos numa multicamada a dureza resultante é superior ao valor da regra de misturas. Modelos baseados no endurecimento de Hall-Petch, tensões residuais e do bloqueio de deslocamentos nas interfaces foram empregues de modo a explicar este endurecimento anómalo.

De modo a investigar o efeito dos vários parâmetros de deposição e espessura relativa das camadas na estrutura interfacial e rugosidade do revestimento utilizaram-se várias técnicas de caracterização estrutural. A combinação da difracção por raios-X (XRD) e da espectroscopia de retrodispersão de Rutherford (RBS), e subsequente cálculo, simulação e refinamento dos espectros experimentais, permitiu compreender a estrutura intercamada e intracamada das multicamadas, bem como aceder à sua composição. A técnica da absorção de raios-X (EXAFS) foi bastante útil na determinação da composição, da coordenação dos átomos e composição atómica do nitreto. Adicionalmente, sondou-se a distribuição da orientação dos grãos cristalinos através do modo assimétrico de XRD. A microscopia por força atómica (AFM) foi útil na determinação da rugosidade superficial, para uma determinada amostragem lateral, bem como da determinação do diâmetro médio das cristalites.

A secção de corte destas multicamadas foi vista por microscopia electrónica de transmissão (TEM), em alta resolução, tendo sido deste modo analisado qualitativamente e quantitativamente parâmetros estruturais à escala atómica, como o parâmetro de rede, distâncias interplanares dos materiais constituintes da multicamada e suas espessuras relativas, desordem estrutural interfacial, textura e grau de desorientação cristalina, entre outras propriedades. Adicionalmente, o diâmetro das colunas policristalinas também foi avaliado, para diferentes valores da polarização do porta-substratos. A difusão entre camadas adjacentes, rugosidade e o perfil ondulado das interfaces foi monitorizado e correlacionado com os dados estruturais determinados por XRD e RBS.

REFERÊNCIAS

1. J.S. Koehler, Phys. Rev. B 2(2) (1970) 547.
2. S.A. Barnett, in: M. Francombe e J.A. Vossen (eds.), *Physics of Thin Films*, Academic Press, New York, 1993, p. 1.
3. B.M. Clemens, H. Kung e S.A. Barnett, MRS Bulletin Vol. 24(2) (1999) 20.
4. R. Schlatmann, *et al.*, Phys. Rev. B. 51 (1991) 5345.
5. Y.S. Gu, *et al.*, Phys. Rev. B. 50 (1994) 6119.
6. M.J. Christensen, *et al.*, Vacuum 46(8-10) (1995) 1113.
7. J. Murdock, *et al.*, Appl. Phys. Lett. 52 (1988) 504.

8. Teruya Shinjo, Thin Solid Films 281-282 (1996) 469.
9. M.N. Baibich, *et al.*, Phys. Rev. Lett. 61 (1988) 2472.
10. S. Hashimoto, *et al.*, J. Magn. Mater., 88 (1990) 211.
11. U. Beck, G. Reiners, U. Kopacz e H.A. Jehn, Surf. Coat. Technol. 60 (1993) 389.
12. H. Holleck e V. Schier, Surf. Coat. Technol. 76-77 (1995) 328.
13. U. Wiklund, P. Hedenqvist e S. Hogmark, Surf. Coat. Technol. 97 (1997) 773.
14. A. Matthews, A. Leyland, K. Holmberg e H. Ronkainen, Surf. Coat. Technol. 100-101 (1998) 1.
15. M.Z. Huq, J.P. Celis, J. Meneve, L. Stals e D. Schryvers, Surf. Coat. Technol. 113 (1999) 242.
16. D.B. Lewis, I. Wadsworth, W.-D. Münz, R. Kuzel Jr. e V. Volvoda, Surf. Coat. Technol. 116-119 (1999) 284.
17. P.Eh. Hovsepian, D.B. Lewis e W.-D. Münz, L.A. Donahue, Surf. Coat. Technol. 133-134 (2000) 166.
18. H. Ljungcrantz, C. Engström, L. Hultman, M. Olsson, X. Chu, M.S. Wong e W.D. Sproul, J. Vac. Sci. Technol. A 16(5) (1998) 3104.
19. M. Nordin e F. Eriksson, Thin Solid Films 385 (2001) 174.